

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-291583

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

B05D 7/00

H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 2000-105997

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 07.04.2000

(72)Inventor : MORII KATSUYUKI

SEKI SHUNICHI

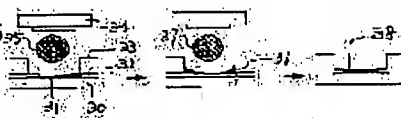
OKADA NOBUKO

(54) ORGANIC EL ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD OF ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a uniform organic EL thin film by controlling the organic EL film thickness in a picture element in a manufacturing of organic EL element by an ink-jet method.

SOLUTION: In a fixed area surrounded by banks 32, 33, an ink composition 35 is ejected from an ink jet head 34 and a film is formed. Next, an ink composition 37 having a solid content concentration not more than that of the ink composition 35 that have been ejected in the last time, to form an organic EL thin film of uniform and desired thickness in the pixel.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the organic EL device characterized by carrying out the regurgitation of the ink constituent containing an organic electroluminescence ingredient twice [at least] or more into the same pixel by the ink regurgitation method, and producing a film.

[Claim 2] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 1 characterized by performing the regurgitation of the following ink constituent after the last drop which carried out the regurgitation drying.

[Claim 3] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 1 or 2 characterized by an organic electroluminescence ingredient being luminescent material.

[Claim 4] The manufacture approach of an organic EL device according to claim 1 to 3 that discharge quantity of the ink constituent of each time is characterized by differing.

[Claim 5] The manufacture approach of an organic EL device given in any according to claim 1 to 4 which are characterized by discharge and the n-th diameter of a regurgitation dot (n being a count of the regurgitation) being equal compared with the diameter of a bank in the field divided in the ink constituent on the bank, or being small.

[Claim 6] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 4 or 5 characterized by the solute concentration of the n-th regurgitation ink constituent being equal, or being lower than the solute concentration of the regurgitation ink of eye a time (n-1).

[Claim 7] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 6 characterized by the n-th regurgitation ink constituent not containing a predetermined solute.

[Claim 8] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 7 characterized by the ink constituent which does not contain the solute breathed out by the n-th time being the solvent contained in the regurgitation ink of up to a time (n-1).

[Claim 9] The organic EL device obtained using the approach given [according to claim 1 to 8] in any 1 term.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] It is related with the organic EL device which is an electric light emitting device used for a display, the display light source, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Development of the light emitting device using the organic substance as a spontaneous luminescence mold display replaced with a liquid crystal display is accelerating in recent years. As an organic electroluminescence (electroluminescence) component using the organic substance, they are Appl.Phys.Lett.51(12) and 21 September. The approach of forming low-molecular with vacuum deposition as shown from 913 pages of 1987, Appl.Phys.Lett.71(1), 7 July The approach of applying a macromolecule as shown from 34 pages of 1997 is mainly reported.

[0003] In the case of the low-molecular system ingredient, in the organic EL device, the approach of vapor-depositing and forming a different luminescent material over a mask on a desired pixel is performed as a means of colorization. On the other hand, about the giant-molecule system ingredient, since patterning can be done minutely and easily, the colorization using the ink jet method attracts attention. The approach is indicated by JP,7-235378,A, JP,10-12377,A, JP,10-153967,A, JP,11-40358,A, JP,11-54270,A, and JP,11-339957,A as formation of the organic EL device by the ink jet method.

[0004] Moreover, from a viewpoint of component structure, in order to raise luminous efficiency and endurance, a hole injection/transporting bed is formed between an anode plate and a luminous layer in many cases (Appl.Phys.Lett.51, 913 pages of 21 September 1987). Conventionally, the film is formed by the applying methods, such as a spin coat, using a conductive polymer, for example, the poly thiophene derivative, and the poly aniline derivative (357,477 Nature, 1992) as a buffer layer, or a hole injection/transporting bed. Forming a phenylamine derivative by vacuum evaporation as a hole injection/a transporting bed in a low-molecular system ingredient is reported.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The ink jet method is very effective as a means which does not make an organic thin film material useless, but carries out detailed patterning film production simple.

[0006] However, in the thin film film production by the ink jet method, it was difficult to fully control thickness and to form a uniform thin film.

[0007] for example, -- when applying a drop to the field divided on the bank and forming the film in it, even if the bank has ** ink nature -- a desiccation process -- the film -- concave (a center is thin and a perimeter is) -- by the way, thickness nonuniformity, such as a non-applied field, was sometimes produced [things and]

[0008] This invention was made in view of the above-mentioned trouble, and the place made into the technical problem is to offer the manufacture approach of an organic EL device and organic EL device by the ink jet method for obtaining a uniform organic electroluminescence thin film thickness was controlled within the pixel.

[0009]

[Means for Solving the Problem] These technical problems are attained by this invention of following the (1) - (9).

[0010] (1) The manufacture approach of the organic EL device characterized by carrying out the regurgitation of the ink constituent containing an organic electroluminescence ingredient twice [at least] or more into the same pixel by the ink regurgitation method, and producing a film.

[0011] (2) The manufacture approach of the organic EL device the above (1) characterized by performing the regurgitation of the following ink constituent after the last drop which carried out the regurgitation drying.

[0012] (3) The above (1) characterized by an organic electroluminescence ingredient being luminescent material, or the manufacture approach of the organic EL device of (2).

[0013] (4) The above (1) to which discharge quantity of the ink constituent of each time is characterized by differing thru/or the manufacture approach of one organic EL device of (3).

[0014] (5) The above (1) characterized by discharge and the n-th diameter of a regurgitation dot (n being a count of the regurgitation) being equal compared with the diameter of a bank in the field divided in the ink constituent on the bank, or being small thru/or the manufacture approach of which organic EL device of (4).

[0015] (6) The above (4) characterized by the solute concentration of the n-th regurgitation ink constituent being equal, or being lower than the solute concentration of the regurgitation ink of eye a time (n-1), or the manufacture approach of the organic EL device of (5).

[0016] (7) The manufacture approach of the organic EL device the above (6) characterized by the n-th regurgitation ink constituent not containing a predetermined solute.

[0017] (8) The manufacture approach of the organic EL device the above (7) characterized by the ink constituent which does not contain the solute breathed out by the n-th time being the solvent contained in the regurgitation ink of up to a time (n-1).

[0018] (9) The organic EL device obtained using the approach of the above (1) thru/or either of (8).

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained to a detail.

[0020] The manufacture approach of the organic EL device by the ink jet method is the approach of making breathe out the ink constituent which made the solvent dissolve or distribute the hole injection / transport ingredient, and luminescent material which constitute a component from an ink jet head, it carrying out patterning spreading on a transparent electrode substrate, and carrying out pattern formation of a hole injection / transporting bed, and the luminescence material layer.

[0021] Drawing 1 shows the sectional view of the substrate used for manufacture of the organic EL device by the ink jet method. It is the structure which formed the septum (a bank is called below) 13 which consists of SiO₂12, ** ink nature, or the organic substance formed into ** ink in the field which pattern NINGU of ITO11 is carried out as a transparence pixel electrode on a glass substrate 10 or a substrate with TFT, and separates a pixel. the configuration of a bank, i.e., the opening form of a pixel, -- circular, an ellipse, a rectangular head, and a stripe -- it is more desirable for the square corner to be roundish since there is surface tension in an ink constituent although which configuration is sufficient.

[0022] In drawing 2 -6, the production process of the component which has the laminated structure of the hole injection / transporting bed + luminous layer by the ink jet method is shown.

[0023] The ink constituent 15 containing a hole injection / transport ingredient is breathed out from the ink jet head 14, and pattern spreading is carried out (drawing 2). A hole injection / transporting bed 16 is formed by flows, such as solvent clearance and/or heat treatment, or nitrogen gas, after spreading (drawing 3).

[0024] Then, the ink constituent 17 containing luminescent material is applied on a hole injection/transporting bed (drawing 4), and a luminous layer 18 is formed by flows, such as solvent clearance and/or heat treatment, or nitrogen gas, (drawing 5).

[0025] Cathode 19 is formed by vacuum deposition, a spatter, etc. using metals, such as calcium, Mg, Ag, aluminum, and Li. Furthermore protection of a component is considered, the closure layer 20 is formed with an epoxy resin, acrylic resin, liquefied glass, etc., and a component is done (drawing 6).

[0026] However, in the film formation by the ink jet method, as shown in drawing 7 , the film is thin in the center section in (A) pixel, and there is what the (B) non-applied field which becomes thick can carry out at the bank skirt.

[0027] So, in order for thickness to optimize in desired thickness and to obtain a uniform thin film, as shown in drawing 8 and 9, it is desirable to apply at least 2 times or more of ink constituents to the same pixel in a pixel, and to produce a film. It is good that the organic electroluminescence ingredient

concentration of the ink constituent in which the diameter of a dot of the drop which carries out the regurgitation to the last carries out the regurgitation to that it is below the diameter of a dot of a bank and/or the last still more preferably is below the organic electroluminescence ingredient concentration of the ink constituent breathed out before that. It is desirable that it is the solvent with which the ink which carries out the regurgitation to the last does not contain an organic electroluminescence ingredient still more preferably. It is effective in carrying out the paint film of the non-applied field, and preparing thickness, without changing the amount of ingredients which exists in a pixel especially.

[0028] What is necessary is just to prepare the actual amount of drops suitably in accordance with the ingredient concentration of the thickness made into the magnitude of a pixel, and the object, and an ink constituent.

[0029] Hereafter, although this invention is explained still more concretely with reference to an example, this invention is not restricted to these.

[0030] (Example 1) The substrate used for drawing 10 at this example is shown.

[0031] With photolithography, ITO51 forms a bank on the glass substrate 50 by which patterning was carried out in polyimide 53 and the laminating of SiO252. 28 micrometers and the height of the diameter of a bank (diameter of opening of SiO2) are 2 micrometers. Opening of a polyimide bank is 44 micrometers. These pixels are the substrates arranged in 70.5-micrometer pitch.

[0032] Before applying a hole injection / transport ingredient ink constituent, ** ink processing of the polyimide bank 53 was carried out by atmospheric-pressure plasma treatment. By power 300W, the distance between electrode-substrates of 1mm, and oxygen plasma treatment, oxygen gas flow rate 80ccm, gaseous helium flow rate 10SLM, and table bearer rate 10 mm/s performed the conditions of atmospheric pressure plasma treatment under atmospheric pressure, and CF4 quantity-of-gas-flow 100ccm, gaseous helium flow rate 10SLM, and table bearer rate 5 mm/s performed them by CF4 plasma treatment continuously.

[0033] The thing of the formula shown in a table 1 as a hole injection / an ink constituent for transporting beds was prepared.

[0034]

[A table 1]

正孔注入／輸送層用インク組成物

組成物	材料名	含有量 (wt%)
正孔注入／輸送材料	バイトロンP	11.08
	ポリスチレンスルホン酸	1.44
極性溶媒	イソプロピルアルコール	10
	N-メチルピロリドン	27.48
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	50

[0035] It is 15pl discharge pattern spreading from the head (Epson MJ-930C) of an ink jet printing equipment about the hole injection / ink constituent for transporting beds shown in a table 1 after the surface preparation of a substrate. The solvent was removed on a room temperature and the conditions of 20 minutes among the vacuum (1torr). Continuously, 15pl discharge pattern spreading of same hole injection / ink constituent for transporting beds was carried out. The solvent was removed on a room temperature and the conditions of 20 minutes among the vacuum (1torr), and a hole injection/transport was formed among atmospheric air by 200 degrees C (on a hot plate), and heat treatment for 10 minutes. This obtained flat hole injection/transporting bed of 50nm of thickness.

[0036] As an ink constituent for luminous layers, the thing of the formula shown in a table 2 was prepared.

[0037]

[A table 2]

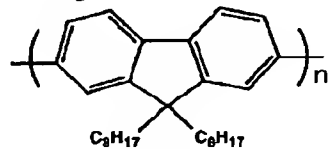
発光層(緑)インク組成物

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物1	0.76 g
	化合物2	0.20 g
	化合物3	0.04 g
溶媒	1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン	100 ml

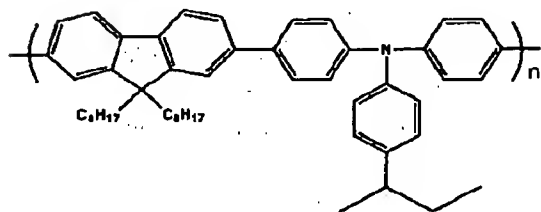
[0038] The compounds 1-3 shown in a table 2 are shown below.

[0039]

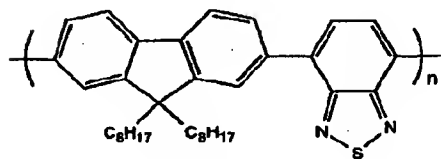
[Formula 1]



化合物 1



化合物 2



化合物 3

20pl discharge pattern film production of the ink constituent for luminous layers of 1% (wt/vol) concentration shown in a table 2 was carried out from the head (Epson MJ-930C) of an ink jet printing equipment, carrying out the flow of the N2 gas.

[0040] Next, 15pl pattern spreading only of the 1, 2, 3, and 4-tetramethyl benzene which is the solvent used for the ink constituent of a table 2 was carried out, carrying out the flow of the N2 gas. This obtained the flat green luminous layer of 70nm of thickness.

[0041] As cathode, calcium was formed by 20nm, aluminum was formed by 200nm by the spatter by vacuum evaporation, and, finally it closed with the epoxy resin.

[0042] The chosen component showed uniform green luminescence.

[0043] (Example 2) The hole injection/transporting bed formed like the example 1.

[0044] As an ink constituent for luminous layers, the thing of the formula shown in a table 3 was prepared.

[0045]

[A table 3]

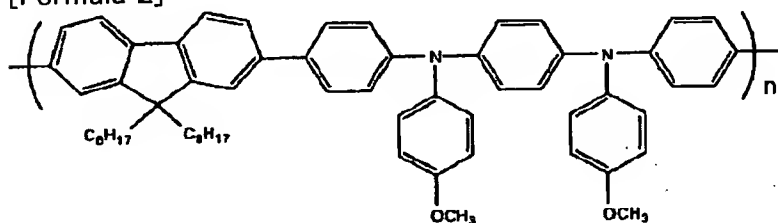
発光層(青)インク組成物

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物1	0.78 g
	化合物2	0.15 g
	化合物4	0.07 g
溶媒	1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン	100 ml

[0046] The compounds 1 and 2 shown in a table 3 are the same as that of what was used in the example 1. A compound 4 is a compound which has the following structure.

[0047]

[Formula 2]



化合物 4

15pl discharge pattern film production of the ink constituent for luminous layers of 1% (wt/vol) concentration shown in a table 3 was carried out from the head (Epson MJ-930C) of an ink jet printing equipment, carrying out the flow of the N2 gas.

[0048] next, in the ink constituent of a table 3, the ink constituent whose concentration is 0.25% is prepared -- 15pl pattern spreading was carried out, carrying out the flow of the N2 gas. This obtained the flat blue luminous layer of 50nm of thickness.

[0049] As cathode, calcium was formed by 20nm, aluminum was formed by 200nm by the spatter by vacuum evaporation, and, finally it closed with the epoxy resin.

[0050] The chosen component showed uniform blue luminescence.

[0051] (Example 3) The hole injection/transporting bed formed like the example 1.

[0052] As an ink constituent for luminous layers, the thing of the formula shown in a table 4 was prepared.

[0053]

[A table 4]

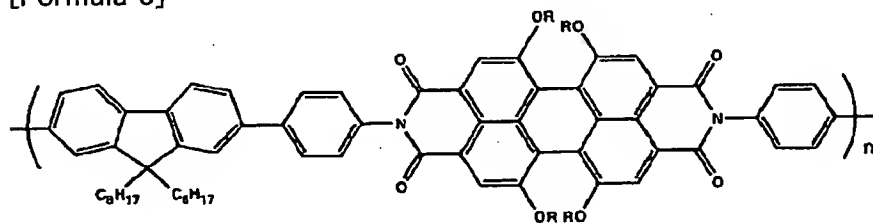
発光層(赤)インク組成物

組成物	材料	組成量
	化合物1	0.70 g
	化合物2	0.20 g
	化合物5	0.10 g
溶媒	1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン	100 ml

[0054] The compounds 1 and 2 shown in a table 4 are the same as that of what was used in the example 1. A compound 5 is a compound which has the following structure.

[0055]

[Formula 3]



化合物 5

15pl discharge pattern film production of the ink constituent for luminous layers of 1% (wt/vol)

concentration shown in a table 4 was carried out from the head (Epson MJ-930C) of an ink jet printing equipment, carrying out the flow of the N2 gas.

[0056] next, in the ink constituent of a table 4, the ink constituent whose concentration is 0.5% is prepared -- 10pl pattern spreading was carried out, carrying out the flow of the N2 gas. This obtained the flat red luminous layer of 70nm of thickness.

[0057] As cathode, calcium was formed by 20nm, aluminum was formed by 200nm by the spatter by vacuum evaporation, and, finally it closed with the epoxy resin.

[0058] The chosen component showed uniform red luminescence.

[0059] (Example 5) The hole injection/transporting bed formed like the example 1.

[0060] As an ink constituent for luminous layers, the thing of the formula shown in a table 5 was prepared.

[0061]

[A table 5]

発光層(青)インク組成物

組成物	材料	組成量
	化合物1	0.39 g
	化合物2	0.075 g
	化合物4	0.035 g
溶媒	シクロヘキシルベンゼン	100 ml

[0062] The compounds 1, 2, and 4 shown in a table 5 are the same as that of what was used in the examples 1 and 2. 15pl discharge pattern film production of the ink constituent for luminous layers of 0.5% (wt/vol) concentration shown in a table 5 was carried out from the head (Epson MJ-930C) of an ink jet printing equipment, carrying out the flow of the N2 gas.

[0063] Similarly, 15pl discharge pattern film production of the above-mentioned (table 5) ink constituent (table 5) was carried out, carrying out the flow of the N2 gas. Next, the above-mentioned ink Carrying out the flow of the N2 gas, it 10-pl(s)-breathed out and pattern film production was carried out. To the last, they are 1, 2, and 3,4-tetramethyl benzene. 10pl spreading was carried out, carrying out the flow of the N2 gas, and the flat blue luminous layer of 50nm of thickness was obtained.

[0064] As cathode, calcium was formed by 20nm, aluminum was formed by 200nm by the spatter by vacuum evaporation, and, finally it closed with the epoxy resin.

[0065] The chosen component showed uniform blue luminescence.

[0066]

[Effect of the Invention] As stated above, the organic EL device which consists of a uniform organic electroluminescence thin film which set to manufacture of the organic EL device by the ink jet method, and controlled the thickness in a pixel according to this invention can be manufactured.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view showing the production process of the organic EL device concerning the example of this invention.

[Drawing 2] The sectional view showing the production process of the organic EL device concerning the example of this invention.

[Drawing 3] The sectional view showing the production process of the organic EL device concerning the example of this invention.

[Drawing 4] The sectional view showing the production process of the organic EL device concerning the example of this invention.

[Drawing 5] The sectional view showing the production process of the organic EL device concerning the example of this invention.

[Drawing 6] The sectional view showing the production process of the organic EL device concerning the example of this invention.

[Drawing 7] The sectional view showing typically the structure of the thin film produced by the ink jet method.

[Drawing 8] The sectional view of the thin film produced by the ink jet method concerning the example of this invention.

[Drawing 9] The sectional view of the thin film produced by the ink jet method concerning the example of this invention.

[Drawing 10] The sectional view of the substrate used for production of the organic EL device by the ink jet method concerning the example of this invention.

[Description of Notations]

10. Glass Substrate

11. Transparent Electrode ITO

12. SiO₂ Bank

13. ** Ink Bank

14. Ink Jet Head

15. Hole Injection / Ink Constituent for Transport

16. Hole Injection/Transporting Bed

17. Ink Constituent for Luminous Layers

18. Luminous Layer

19. Cathode

20. Closure Layer

21. Glass Substrate

22. Transparent Electrode ITO

23. SiO₂ Bank

24. ** Ink Bank

25. Organic Electroluminescence Thin Film Formed by the Ink Jet Method

26. Organic Electroluminescence Thin Film Formed by the Ink Jet Method

30. Glass Substrate

31. Transparent Electrode ITO

32. SiO₂ Bank

33. ** Ink Bank

34. Ink Jet Head

35. Ink constituent breathed out by the first time

36. Organic electroluminescence thin film formed by the first regurgitation

- 37. Ink constituent breathed out by the two-times eye
 - 38. Organic electroluminescence thin film formed by the regurgitation of two times
 - 39. Ink constituent breathed out by the first time
 - 40. Organic electroluminescence thin film formed by the first regurgitation
 - 41. Ink constituent breathed out by the two-times eye
 - 42. Organic electroluminescence thin film formed by the regurgitation of two times
 - 50. Glass Substrate
 - 51. Transparent Electrode ITO
 - 52. SiO₂ Bank
 - 53. Organic Substance (Polyimide) Bank
-

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-291583
(P2001-291583A)

(43)公開日 平成13年10月19日(2001.10.19)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
B 0 5 D 7/00		B 0 5 D 7/00	H 4 D 0 7 5
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	B
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-105997(P2000-105997)

(22)出願日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 森井 克行

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 関 俊一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(74)代理人 100095728

弁理士 上柳 雅誉 (外1名)

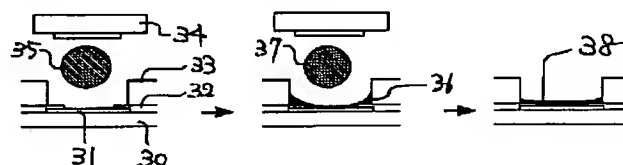
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機E L素子および有機E L素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】インクジェット法による有機E L素子の製造において、画素内における有機E L膜厚を制御し、均一な有機E L薄膜を形成する。

【解決手段】バンク32、33で囲まれた画素領域に、インクジェットヘッド34から、インク組成物35を吐出し、製膜する。次に、前回に吐出したインク組成物35の固形分濃度以下のインク組成物を37を吐出し、画素内に均一な所望膜厚の有機E L薄膜を形成する。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機EL材料を含むインク組成物をインク吐出法により同一画素内に少なくとも2回以上吐出して製膜することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項2】次のインク組成物の吐出が、前回の吐出した液滴が乾燥後に行われる事の特徴とする請求項1記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項3】有機EL材料が発光材料であることを特徴とする請求項1又は2記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項4】各回のインク組成物の吐出量が、異なることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項5】インク組成物をバンクで区画された領域内に吐出し、 n 回目(n は吐出回数)の吐出ドット径が、バンク径に比べて等しいかもしくは小さいことを特徴とする請求項1乃至4記載のいずれに記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項6】 n 回目の吐出インク組成物の溶質濃度が、 $(n-1)$ 回目の吐出インクの溶質濃度よりも等しいかもしくは低いことを特徴とする請求項4又は5記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項7】 n 回目の吐出インク組成物が所定の溶質を含まないことを特徴とする請求項6記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項8】 n 回目に吐出される溶質を含まないインク組成物が、 $(n-1)$ 回目までの吐出インクに含まれる溶媒であることを特徴とする請求項7記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項9】請求項1乃至8記載のいずれか1項記載の方法を用いて得られた有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】ディスプレイ、表示光源などに用いられる電氣的発光素子である有機EL素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年液晶ディスプレイに替わる自発光型ディスプレイとして有機物を用いた発光素子の開発が加速している。有機物を用いた有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子としては、Appl. Phys. Lett. 51(12)、21 September 1987の913ページから示されているように低分子を蒸着法で成膜する方法と、Appl. Phys. Lett. 71(1)、7 July 1997の34ページから示されているように高分子を塗布する方法が主に報告されている。

【0003】有機EL素子において、カラー化の手段としては低分子系材料の場合、マスク越しに異なる発光材料を所望の画素上に蒸着し形成する方法が行われている。一方、高分子系材料については、微細かつ容易にバ

2

ターニングができることからインクジェット法を用いたカラー化が注目されている。インクジェット法による有機EL素子の形成としては方法は、例えば、特開平7-235378、特開平10-12377、特開平10-153967、特開平11-40358、特開平11-54270、特開平11-339957に開示されている。

【0004】また、素子構造という観点からは、発光効率、耐久性を向上させるために、正孔注入/輸送層を陽極と発光層の間に形成することが多い(Appl. Phys. Lett. 51, 21 September 1987の913ページ)。従来、バッファ層や正孔注入/輸送層としては導電性高分子、例えばポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体(Nature, 357, 477, 1992)を用い、スピンコート等の塗布法により膜を形成する。低分子系材料においては正孔注入/輸送層として、フェニルアミン誘導体を蒸着で形成することが報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機薄膜材料を無駄にせず、簡便にかつ微細パターンニング製膜する手段としてインクジェット方式は大変有効である。

【0006】しかしながら、インクジェット法による薄膜製膜においては、十分に膜厚を制御し、均一な薄膜を形成することが困難であった。

【0007】例えば、バンクで仕切られた領域に液滴を塗布して膜を形成する場合、バンクが撥インク性を有していても、乾燥過程で膜が凹に(中央が薄く、周囲が厚く)なることや、時に未塗布領域などの膜厚ムラを生じることがあった。

【0008】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、画素内で膜厚が制御された、均一な有機EL薄膜を得るための、インクジェット法による有機EL素子の製造方法ならびに有機EL素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】これらの課題は下記

(1)～(9)の本発明によって達成される。

【0010】(1)有機EL材料を含むインク組成物をインク吐出法により同一画素内に少なくとも2回以上吐出して製膜することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【0011】(2)次のインク組成物の吐出が、前回の吐出した液滴が乾燥後に行われる事の特徴とする上記(1)の有機EL素子の製造方法。

【0012】(3)有機EL材料が発光材料であることを特徴とする上記(1)又は(2)の有機EL素子の製造方法。

【0013】(4)各回のインク組成物の吐出量が、異なることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれか

(3)

3

の有機EL素子の製造方法。

【0014】(5) インク組成物をバンクで区画された領域内に吐出し、 n 回目(n は吐出回数)の吐出ドット径が、バンク径に比べて等しいかもしくは小さいことを特徴とする上記(1)乃至(4)のいずれの有機EL素子の製造方法。

【0015】(6) n 回目の吐出インク組成物の溶質濃度が、($n-1$)回目の吐出インクの溶質濃度よりも等しいかもしくは低いことを特徴とする上記(4)又は(5)の有機EL素子の製造方法。

【0016】(7) n 回目の吐出インク組成物が所定の溶質を含まないことを特徴とする上記(6)の有機EL素子の製造方法。

【0017】(8) n 回目に吐出される溶質を含まないインク組成物が、($n-1$)回目までの吐出インクに含まれる溶媒であることを特徴とする上記(7)の有機EL素子の製造方法。

【0018】(9) 上記(1)乃至(8)のいずれかの方法を用いて得られた有機EL素子。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0020】インクジェット方式による有機EL素子の製造方法とは、素子を構成する正孔注入／輸送材料ならびに発光材料を溶媒に溶解または分散させたインク組成物を、インクジェットヘッドから吐出させて透明電極基板上にパターンニング塗布し、正孔注入／輸送層ならびに発光材層をパターン形成する方法である。

【0021】図1はインクジェット方式による有機EL素子の製造に用いられる基板の断面図を示したものである。ガラス基板10あるいはTFT付きの基板上にITO11が透明画素電極としてパターンニングされ、画素を隔てる領域にSiO₂12と撥インク性あるいは撥インク化された有機物からなる隔壁(以下バンクと称する)13を設けた構造である。バンクの形状つまり画素の開口形は、円形、楕円、四角、ストライプいづれの形状でも構わないが、インク組成物には表面張力があるため、四角形の角部は丸みを帯びているほうが好ましい。

【0022】図2～6において、インクジェット方式による正孔注入／輸送層＋発光層の積層構造を有する素子の製造工程を示す。

【0023】正孔注入／輸送材料を含むインク組成物15をインクジェットヘッド14から吐出し、パターン塗布する(図2)。塗布後、溶媒除去および／または熱処理、あるいは窒素ガスなどのフローにより正孔注入／輸送層16を形成する(図3)。

【0024】続いて発光材料を含むインク組成物17を正孔注入／輸送層上に塗布し(図4)、溶媒除去および／または熱処理あるいは窒素ガスなどのフローにより発光層18を形成する(図5)。

4

【0025】Ca、Mg、Ag、Al、Li等の金属を用い、蒸着法およびスパッタ法等により陰極19を形成する。さらに素子の保護を考え、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、液状ガラス等により封止層20を形成し、素子が出来上がる(図6)。

【0026】しかし、インクジェット法による膜形成においては、図7に示したように、(A)画素内中央部で膜が薄く、バンク裾で厚くなる、(B)未塗布領域ができる、ことがある。

【0027】そこで、膜厚が所望の厚さに最適化し、均一な薄膜を得るためには、図8、9に示すように、同一画素に少なくとも2回以上のインク組成物を画素内に塗布し製膜することが好ましい。さらに好ましくは、最後に吐出する液滴のドット径が、バンクのドット径以下であること、および／または最後に吐出するインク組成物の有機EL材料濃度が、その前に吐出したインク組成物の有機EL材料濃度以下であることがよい。さらに好ましくは、最後に吐出するインクが有機EL材料を含まない溶媒である事が望ましい。特に、画素内に存在する材料量を変えずに、未塗布領域を塗膜し、膜厚を整えるのに有効である。

【0028】実際の液滴量は、画素の大きさ、目的とする膜厚およびインク組成物の材料濃度にあわせて適宜調整すればよい。

【0029】以下、実施例を参照して本発明を更に、具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0030】(実施例1) 図10に本実施例に用いた基板を示す。

【0031】ITO51がパターンニングされたガラス基板50上にバンクをフォトリソグラフィにより、ポリイミド53およびSiO₂52の積層で形成したものである。バンク径(SiO₂の開口径)は28 μ m、高さが2 μ mである。ポリイミドバンクの開口は44 μ mである。これらの画素が70.5 μ mピッチで配置されている基板である。

【0032】正孔注入／輸送材料インク組成物を塗布する前に、大気圧プラズマ処理によりポリイミドバンク53を撥インク処理した。大気圧プラズマ処理の条件は、大気圧下で、パワー300W、電極－基板間距離1mm、酸素プラズマ処理では、酸素ガス流量80ccm、ヘリウムガス流量10SLM、テーブル搬送速度10mm/sで行い、続けてCF₄プラズマ処理では、CF₄ガス流量100ccm、ヘリウムガス流量10SLM、テーブル搬送速度5mm/sで行った。

【0033】正孔注入／輸送層用インク組成物として表1に示した処方のものを調製した。

【0034】

【表1】

(4)

5
正孔注入／輸送層用インク組成物

組成物	材料名	含有量 (wt%)
正孔注入／輸送材料	バイロンP	11.08
	ポリスチレンスルホン酸	1.44
極性溶媒	イソプロピルアルコール	10
	N-メチルピロリドン	27.48
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	50

【0035】基板の表面処理後、表1に示した正孔注入／輸送層用インク組成物をインクジェットプリント装置のヘッド（エプソン社製MJ-930C）から15 p l吐出しパターン塗布。真空中（1 torr）、室温、20分という条件で溶媒を除去した。続けて、同じ正孔注入／輸送層用インク組成物を15 p l吐出しパターン塗布した。真空中（1 torr）、室温、20分という条件で溶媒を除去し、大気中、200℃（ホットプレート*

*上）、10分の熱処理により正孔注入／輸送を形成した。これにより、膜厚50 nmの平坦な正孔注入／輸送層を得た。

【0036】発光層用インク組成物として、表2に示した処方調製した。

【0037】

【表2】

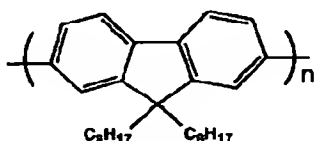
発光層（緑）インク組成物

組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物1	0.76 g
	化合物2	0.20 g
	化合物3	0.04 g
溶媒	1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン	100 ml

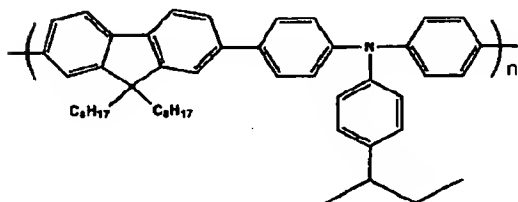
【0038】表2に示した化合物1～3を下記に示す。

【0039】

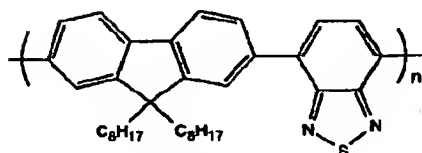
【化1】



化合物 1



化合物 2



化合物 3

表2に示した1%（wt/vol）濃度の発光層用インク組成物をインクジェットプリント装置のヘッド（エプソン社製MJ-930C）から、N₂ガスをフローしながら20 p l吐出しパターン製膜した。

【0040】次に、表2のインク組成物に用いた溶媒である1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼンだけを、N₂ガスをフローしながら15 p lパターン塗布した。これにより、膜厚70 nmの平坦な緑色発光層を得た。

【0041】陰極として、Caを蒸着で20 nm、Alをスパッタで200 nmで形成し、最後にエポキシ樹脂により封止を行った。

【0042】選られた素子は均一な緑色発光を示した。

【0043】（実施例2）正孔注入／輸送層までは、実施例1と同様に形成した。

【0044】発光層用インク組成物として、表3に示した処方調製した。

【0045】

【表3】

(5)

7

発光層(青)インク組成物

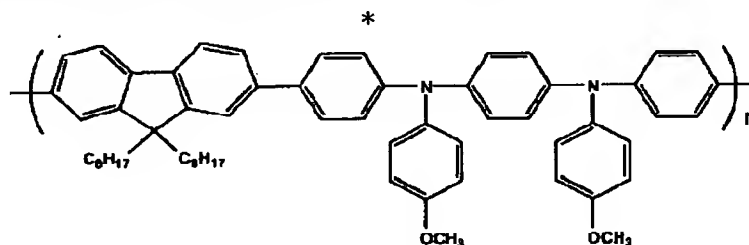
組成物	材料名	組成量
発光層材料	化合物1	0.78 g
	化合物2	0.15 g
	化合物4	0.07 g
溶媒	1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン	100 ml

8

【0046】表3に示した化合物1及び2は、実施例1で用いたものと同様である。化合物4は下記構造を有する化合物である。

* 【0047】

【化2】



化合物4

表3に示した1% (wt/vol) 濃度の発光層用インク組成物をインクジェットプリント装置のヘッド（エプソン社製MJ-930C）から、N₂ガスをフローしながら15 p l吐出しパターン製膜した。

【0048】次に、表3のインク組成物において、濃度が0.25%のインク組成物を調製し、N₂ガスをフローしながら15 p lパターン塗布した。これにより、膜厚50 nmの平坦な青色発光層を得た。

【0049】陰極として、Caを蒸着で20 nm、Al※

※をスパッタで200 nmで形成し、最後にエポキシ樹脂により封止を行った。

【0050】選られた素子は均一な青色発光を示した。

【0051】（実施例3）正孔注入／輸送層までは、実施例1と同様に形成した。

【0052】発光層用インク組成物として、表4に示した処方調製のものを調製した。

【0053】

【表4】

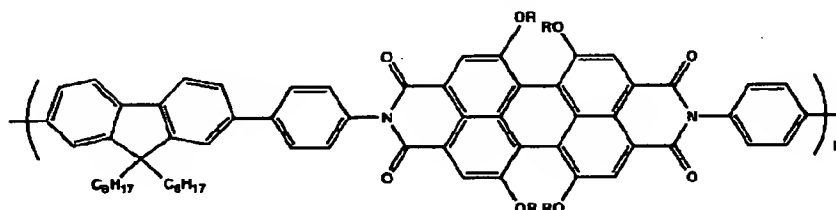
発光層(赤)インク組成物

組成物	材料	組成量
	化合物1	0.70 g
	化合物2	0.20 g
	化合物5	0.10 g
溶媒	1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン	100 ml

【0054】表4に示した化合物1、2は、実施例1で用いたものと同様である。化合物5は下記構造を有する化合物である。

★ 【0055】

【化3】



化合物5

表4に示した1% (wt/vol) 濃度の発光層用インク組成物をインクジェットプリント装置のヘッド（エプソン社製MJ-930C）から、N₂ガスをフローしながら15 p l吐出しパターン製膜した。

【0056】次に、表4のインク組成物において、濃度が0.5%のインク組成物を調製し、N₂ガスをフロー

しながら10 p lパターン塗布した。これにより、膜厚70 nmの平坦な赤色発光層を得た。

【0057】陰極として、Caを蒸着で20 nm、Alをスパッタで200 nmで形成し、最後にエポキシ樹脂により封止を行った。

【0058】選られた素子は均一な赤色発光を示した。

(6)

9

10

【0059】（実施例5）正孔注入／輸送層までは、実施例1と同様に形成した。

*た処方のものを調製した。

【0061】

【0060】発光層用インク組成物として、表5に示し*

【表5】

発光層(青)インク組成物

組成物	材料	組成量
	化合物1	0.39 g
	化合物2	0.075 g
	化合物4	0.035 g
溶媒	シクロヘキシルベンゼン	100 ml

【0062】表5に示した化合物1、2、4は、実施例1、2で用いたものと同様である。表5に示した0.5% (wt/vol) 濃度の発光層用インク組成物をインクジェットプリント装置のヘッド（エプソン社製MJ-930C）から、N₂ガスをフローしながら15 p l吐出しパターン製膜した。

【0063】同様に、上記（表5）インク組成物（表5）を、N₂ガスをフローしながら15 p l吐出しパターン製膜した。次に、上記インクを N₂ガスをフローしながら10 p l吐出し、パターン製膜した。最後に、1、2、3、4-テトラメチルベンゼンを N₂ガスをフローしながら10 p l塗布して、膜厚50 nmの平坦な青色発光層を得た。

【0064】陰極として、Caを蒸着で20 nm、Alをスパッタで200 nmで形成し、最後にエポキシ樹脂により封止を行った。

【0065】選られた素子は均一な青色発光を示した。

【0066】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、インクジェット法による有機EL素子の製造において、画素内における膜厚を制御した、均一な有機EL薄膜からなる有機EL素子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図2】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図3】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図4】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図5】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図6】本発明の実施例にかかる有機EL素子の製造工程を示す断面図。

【図7】インクジェット法で製膜される薄膜の構造を模式的に示す断面図。

【図8】本発明の実施例にかかるインクジェット法で製膜される薄膜の断面図。

【図9】本発明の実施例にかかるインクジェット法で製膜される薄膜の断面図。

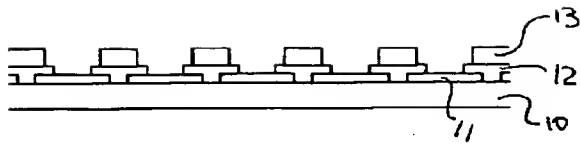
【図10】本発明の実施例にかかるインクジェット法による有機EL素子の作製に用いた基板の断面図。

【符号の説明】

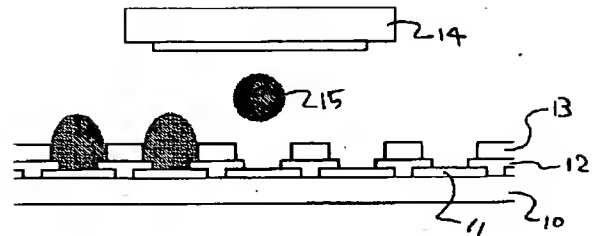
10. ガラス基板
11. 透明電極ITO
12. SiO₂バンク
13. 撥インクバンク
14. インクジェットヘッド
15. 正孔注入／輸送用インク組成物
16. 正孔注入／輸送層
17. 発光層用インク組成物
18. 発光層
19. 陰極
20. 封止層
21. ガラス基板
22. 透明電極ITO
23. SiO₂バンク
24. 撥インクバンク
25. インクジェット法で形成される有機EL薄膜
26. インクジェット法で形成される有機EL薄膜
30. ガラス基板
31. 透明電極ITO
32. SiO₂バンク
33. 撥インクバンク
34. インクジェットヘッド
35. 一回目に吐出されるインク組成物
36. 一回目の吐出で形成される有機EL薄膜
37. 二回目に吐出されるインク組成物
38. 二回の吐出で形成される有機EL薄膜
39. 一回目に吐出されるインク組成物
40. 一回目の吐出で形成される有機EL薄膜
41. 二回目に吐出されるインク組成物
42. 二回の吐出で形成される有機EL薄膜
50. ガラス基板
51. 透明電極ITO
52. SiO₂バンク
53. 有機物（ポリイミド）バンク

(7)

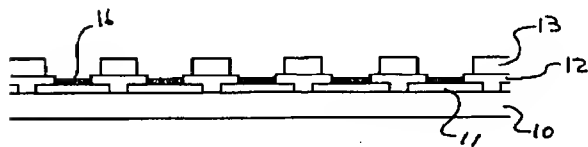
【図1】



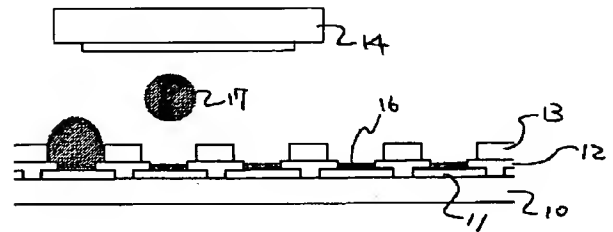
【図2】



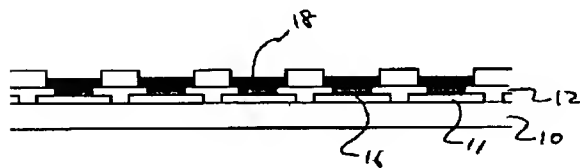
【図3】



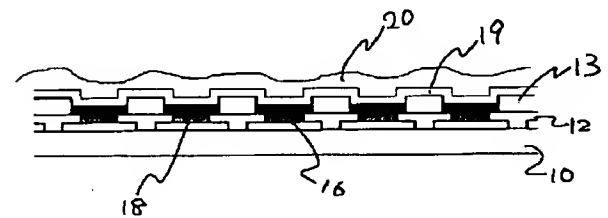
【図4】



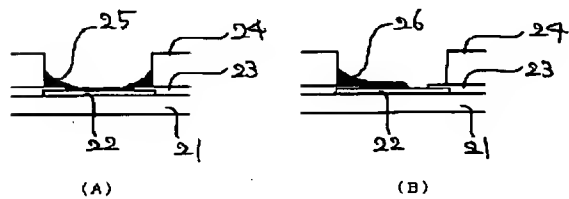
【図5】



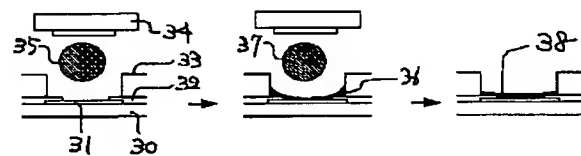
【図6】



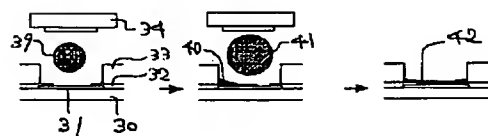
【図7】



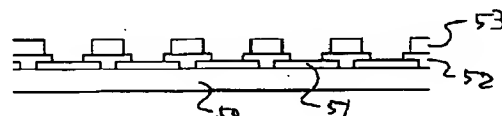
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72) 発明者 岡田 信子
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
 ーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB04 AB17 AB18 BA06 CA01
 CB01 DA01 DB03 EB00 FA01
 4D075 AA04 AE15 DC24 EA07 EC11

BEST AVAILABLE COPY